

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006741

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-171184

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 17.06.1999

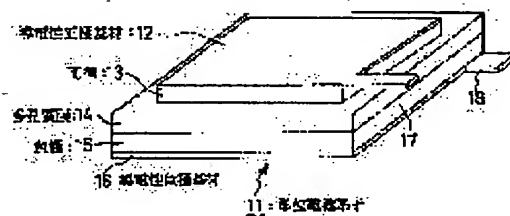
(72)Inventor : SOGA IWAO

(54) UNIT CELL ELEMENT, AND LAYER-BUILT CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To laminate and form a unit cell element of a layer-built cell of a high capacity, superior battery performance of rate characteristics and cycle characteristics, and satisfactory safety and productivity at high productivity.

SOLUTION: In this unit cell element 11, a conductive positive electrode base material 12, a positive electrode 13 as a first electrode, a porous film 14, a negative electrode 15 as a second electrode, and a conductive negative electrode base material 16 are layered in this order in a tabular form. The conductive positive electrode base material 12, the positive electrode 13, the porous film 14, the negative electrode 15, and the conductive negative electrode base material 16 are roughly rectangular, respectively, and the unit cell element 11 is also rectangular as a whole. A part or all of an outer edge part of the unit cell element 11 is composed of at least a part of the negative electrode 15.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3951509

[Date of registration]

11.05.2007

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6741

(P2001-6741A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

フォーマット* (参考)

Z 5H029

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全11頁)

(21) 出願番号 特願平11-171184

(22) 出願日 平成11年6月17日 (1999.6.17)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 曾我 巖

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

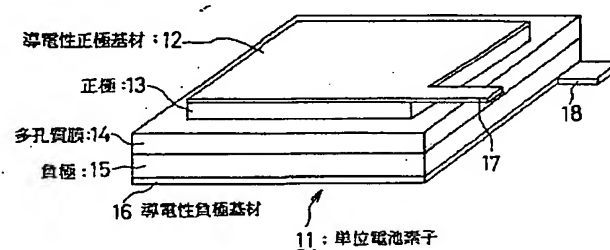
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単位電池素子及び積層電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、レート特性やサイクル特性等の電池性能に優れ、安全性、生産性に優れた積層電池の単位電池素子を高生産性にて積層形成する。

【解決手段】 単位電池素子11は、導電性正極基材12と、第1の電極としての正極13と、多孔質膜14と、第2の電極としての負極15と、導電性負極基材16とが、この順に平板状に積層されてなる。導電性正極基材12、正極13、多孔質膜14、負極15、導電性負極基材16は、それぞれ略矩形形状を有しており、単位電池素子11も全体として略矩形形状の形状を有している。単位電池素子の外縁部の一部又は全部を負極15の少なくとも一部にて構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と第2の電極との間に配置された多孔質膜及び非流動性電解質とを有する平板状の単位電池素子において、該単位電池素子の外縁部の少なくとも一部が、前記第1の電極及び／又は第2の電極の外縁部にて形成されていることを特徴とする単位電池素子。

【請求項2】 単位電池素子が略矩形状であり、その少なくとも対向する2辺において、該単位電池素子の外縁部の少なくとも一部が前記第1の電極及び／又は第2の電極にて形成されている請求項1に記載の単位電池素子。

【請求項3】 第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と第2の電極との間に配置された多孔質膜及び非流動性電解質とを有する平板状の単位電池素子において、該多孔質膜の少なくとも一部の外縁部が、該第2の電極の外縁部と重なるか又はそれよりも内側に位置しており、且つ該第1の電極の外縁よりも外側に延出していることを特徴とする単位電池素子。

【請求項4】 第2の電極が負極である請求項3に記載の単位電池素子。

【請求項5】 第1の電極、第2の電極及び多孔質膜が、それぞれ略矩形状であり、該多孔質膜の少なくとも対向する2辺において、該多孔質膜の外縁部の少なくとも一部が、該第2の電極の外縁と重なるか又はそれよりも内側に位置しており、且つ該第1の電極の外縁よりも外側に延出している請求項3又は4に記載の単位電池素子。

【請求項6】 第1及び第2の電極の少なくとも一方の電極の背面に、導電性電極基材が設けられてなる請求項1乃至5のいずれか1項に記載の単位電池素子。

【請求項7】 該電極及びその背面上の導電性電極基材とは、それらの外周縁が一致している請求項6に記載の単位電池素子。

【請求項8】 多孔質膜の厚さが20 μ m以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の単位電池素子。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項に記載の単位電池素子が厚さ方向に複数積層され、ケースに収納されてなる積層電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非流動化した電解質を有する平板状の単位電池素子と、その積層体を備えた積層電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 非流動化した電解質、例えば非水系の電解液をポリマーでマトリックス化してなる電解質を用いたリチウム二次電池は、従来の単なる電解液を使用したリチウム二次電池に比べ、イオン伝導性等の特性を維持しながらも、液漏れや発火の危険を防止できる。また、

このように安全性が高められているが故に、従来の電池のように金属製のケースに収納する必要がなくなり、その結果、シート状薄膜化が可能であることである。従って、小型化、軽量化が要請される携帯用の電子機器の電源として極めて有用である。

【0003】 図4、図5及び図6は、非流動性電解質を使用した平板上の単位電池素子の従来例を示す模式的な斜視図、上面図及び正面図である。単位電池素子21は、導電性正極基材22と、正極23と、多孔質膜24と、負極25と、導電性負極基材26とが、この順に平板状に積層されてなる。多孔質膜24の内部には、電解液がポリマーに保持されてなる非流動性電解質が存在している。また、導電性正極基材22と導電性負極基材26（まとめて導電性電極基材と称することがある。）とには、それぞれタブ27及び28が延設されており、リードの一端がこれらのタブに接続され、リードの他端が単位電池素子の外部に導かれる。

【0004】 上記のような平板状の単位電池素子においては、電極間の短絡を防止するため、多孔質膜24の大きさを正極23や負極25よりも大きくするのが通常である。即ち、図2に対応する上面図から明らかなように、単位電池素子21の外縁部31（図中太線で示す）は全て多孔質膜24の外縁と一致している。さらに、例えばリチウム二次電池の場合、リチウムデンドライトの発生を防止するため、正極よりも負極を大きくするのが通常である。即ち、図4～6の通り、負極25の外縁部が正極23の外縁部よりも外側に配置され、且つ負極の外縁部よりもさらに外側にまで多孔質膜の外縁部が延設される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 平板状電池の容量を上げるには、電極の厚みを増やすことも考えられるが、この場合はレート特性等が悪化し易いので、通常は単位電池素子を厚さ方向に積層するのが現実的な方法である。

【0006】 平板状単位電池素子を厚さ方向に積層するには、単位電池素子を水平方向に正確に位置決めしながら高速で所定枚数を積層し、その後、これらの単位電池素子を厚み方向に密着させる必要がある。

【0007】 しかしながら、上記のような従来の平板状の単位電池素子では、積層の際に正確な位置決めが困難である。なぜならば、従来の単位電池素子はその外縁が多孔質膜で構成されているので、剛性が低く、この部分を位置決めのための基準となる位置決め部として使用するのが困難だからである。また、多孔質膜が単位電池素子の外縁を形成していると、この部分が積層のための機器と接触した際に多孔質膜内の非流動性電解質が脱落して機器に付着し、生産性を低下させる結果にもなる。

【0008】 例えば、積層の手法として、単位電池素子の大きさに合わせたガイド枠を有する治具を用いて、このガイド枠に沿って単位電池素子を順次投入することに

よって積層する場合、多孔質膜が外縁を形成していると、多孔質膜の剛性が不十分であるため、ガイド枠に単位電池素子を投入しても、正確な位置で積層されることは限らない。また、単位電池素子の外縁を形成する多孔質膜がガイド枠への投入時にガイド枠等と接触することにより、多孔質膜内の非流動性電解質が脱離して破片となり、各部に付着してしまうこともある。さらに、多孔質膜がガイド枠に引掛り、単位電池素子が正しく積層されないこともある。この場合、そのまま次の単位電池素子を積層したり、密着のための圧力を加えたたりすると単位電池素子そのものが破壊されることもある。

【0009】この対策として、積層時あるいは、積層後ケースに収納する際においては、そのサイズにある程度の余裕（遊び）をもたせることが考えられるが、柔らかい最外周をもつ単位電池素子に対しては、必要以上の遊びが必要となり体積容量の減少を招く。

【0010】本発明は、上記実情に鑑みて為されたものであり、非流動性電解質を用いることにより液漏れ等の問題を抑制した平板状の積層電池において、その生産性及び電池性能を向上させることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、単位電池素子の一部において多孔質膜が少なくともその一部分において面積の大きい方の電極からはみ出さない構造とし、その部分を位置決め部位として使用することにより、単位電池素子の積層時における不要な接触を防ぐようにしたものである。

【0012】即ち、本発明（請求項1）の単位電池素子は、第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と第2の電極との間に配置された多孔質膜及び非流動性電解質とを有する平板状の単位電池素子において、該単位電池素子の外縁部の少なくとも一部が、前記第1の電極及び／又は第2の電極の外縁部にて形成されたことを特徴とするものである。

【0013】請求項2の通り、この単位電池素子を略矩形状とし、その少なくとも対向する2辺において、単位電池素子の外縁部の少なくとも一部が前記第1電極及び／又は前記第2の電極にて構成されることにより、より正確な位置決めが可能となる。

【0014】本発明（請求項3）の単位電池素子は、第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と第2の電極との間に配置された多孔質膜及び非流動性電解質とを有する平板状の単位電池素子において、該多孔質膜の少なくとも一部の外縁部が、該第2の電極の外縁部と重なるか又はそれよりも内側に位置しており、且つ該第1の電極の外縁部よりも外側に延出していることを特徴とするものである。

【0015】このような構成によって、積層の際の位置決めが正確にできるだけでなく、電池の短絡の発生を有効に防止することが可能となる。

【0016】また、請求項4の通り、第2の電極を負極に対応させれば、デンドライトの発生も有効に防止できる。

【0017】さらに、請求項5の通り、上記請求項3又は4の構成において、第1の電極、第2の電極及び多孔質膜をそれぞれ略矩形状とし、該多孔質膜の少なくとも対向する2辺において、該多孔質膜の外縁部の少なくとも一部を、該第2の電極の外縁部と重なるか又はそれよりも内側に位置させ、且つ該第1の電極の外縁部よりも外側に延出させるようにすれば、より正確な位置決めが可能となる。

【0018】以上の構成において、第1及び第2の電極の少なくとも一方の電極の背面に、導電性電極基材（集電体）を設けると、電極が集電体によって補強され、従って位置決めがさらに容易になる（請求項6）。また、このような効果は、多孔質膜の厚さが20μm以下である場合に特に顕著である（請求項8）。

【0019】請求項7の通り、集電体と電極の外周縁を一致させる場合には、単位電池素子の最外周の少なくとも一部は電極と集電体からなる剛性の高い部分にて構成されることとなり、機械的な手法による位置決め、ジグを用いるような積層方法に対して極めて有利となる。

【0020】本発明の積層電池は、かかる単位電池素子を厚さ方向に複数積層し、ケース内に収納したものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、「電極」とは、正極あるいは負極の活物質の存在する部分を指し、その外縁部とは、積層方向から見た場合の電極の領域の外周縁部を指称するものである。

【0022】図1、図2及び図3は、本発明の単位電池素子の構成の一例を示す模式的な斜視図、正面図及び上面図である。

【0023】単位電池素子11は、導電性正極基材12と、第1の電極としての正極13と、多孔質膜14と、第2の電極としての負極15と、導電性負極基材16とが、この順に平板状に積層されてなる。

【0024】正極13は、正極活物質と、電解液をポリマーにて非流動化させてなる非流動性電解質とを有しており、アルミニウム金属などからなる導電性正極基材12がその背面全面に亘って設けられている。負極15は、負極活物質と非流動性電解質とを有しており、金属銅などからなる導電性負極基材16がその背面全面に亘って設けられている。正極13と負極15との間には、ポリエチレンなどからなる多孔質膜14が設けられ、その空隙内には非流動性電解質が存在している。

【0025】導電性正極基材12と導電性負極基材16とは、それぞれタブ17及び18が延設されており、リード（図示略）の一端が各タブに接続され、各リード

10

20

30

40

50

の他端が単位電池素子の外部に導かれる。

【0026】デンドライト発生を防止するため、正極13の外縁部が負極16の外縁部よりも内側に配置されるように正極13の大きさを負極15の大きさよりも小さくしている。

【0027】導電性正極基材12、正極13、多孔質膜14、負極15、導電性負極基材16は、それぞれ略矩形形状を有しており、単位電池素子11も全体として略矩形形状の形状を有している。

【0028】図1、図2及び図3においては、単位電池素子の外縁部61（図3において太線で示す部分）の全部を負極の外縁部にて構成する。なお、図1～3の通り、多孔質膜14の外縁部と負極15の外縁部とが全周にわたって合致していても良く、一部が合致していても良い。なお、この実施の形態では、多孔質膜14の外縁部全体が、負極15及び導電性負極基材16の外縁部と重なっており、且つ正極の外縁がこれらの外縁部よりも内方に後退している。

【0029】このように構成された単位電池素子11にあつては、単位電池素子11の外縁部全体が剛性を有することとなり、積層の際の位置決めが容易であり、且つ非流動性電解質の脱落も起こりにくくなる。また、短絡やデンドライト発生も防止できる。

【0030】図7～11は、本発明の単位電池素子の構成の他の一例を示す模式的な斜視図、正面図、右側面図、左側面図及び上面図である。

【0031】単位電池素子71は、導電性正極基材72と、第1の電極としての正極73と、多孔質膜74と、第2の電極としての負極75と、導電性負極基材76とが、この順に平板状に積層されてなる。

【0032】正極73は、正極活物質と非流動性電解質とを有しており、アルミニウムなどの金属からなる導電性正極基材72がその背面全面に亘って設けられている。負極75は、負極活物質と非流動性電解質とを有しており、金属銅などからなる導電性負極基材76がその背面全面に亘って設けられている。正極73と負極75との間には、ポリエチレンなどからなる多孔質膜74が設けられ、その空隙内には非流動性電解質が存在している。導電性正極基材72と導電性負極基材76とは、それぞれタブ77及び78が延設されており、リード（図示略）がこれらのタブに接続される。

【0033】デンドライト発生を防止するため、正極73の外縁部が負極76の外縁部よりも内側に配置されるように正極73の大きさを負極75の大きさよりも小さくしている。導電性正極基材72、正極73、多孔質膜74、負極75、導電性負極基材76は、それぞれ略矩形形状を有しており、単位電池素子71も全体として略矩形形状の形状を有している。

【0034】図7～11において、単位電池素子71の外縁部111（図11において太線で示す）の大部分

は、多孔質膜74の外縁のみで構成されているが、その4個のコーナー部112～115においては、負極75の外縁部によつても構成されている。即ち、図7～11においては、コーナー部112～115で多孔質膜74の外縁部と負極75の外縁部とが重なっている。

【0035】このように構成された単位電池素子71においても、単位電池素子71の外縁部全体が剛性を有することとなり、積層の際の位置決めが容易であり、且つ非流動性電解質の脱落も起こりにくくなる。また、短絡やデンドライト発生も防止できる。

【0036】上記実施の形態においては、いずれも、タブの延設された辺に隣接する2つの辺において、多孔質膜の外縁部が負極の外縁部と重なっていることによつて、単位電池素子の外縁部が負極の外縁部で構成されている。その結果、この2辺の部分位置決め部として積層の際に容易に位置決めが可能である。さらに、上記実施の形態においては、いずれも、タブの延設した辺に対向する辺においても、多孔質膜の外縁部が負極の外縁部と重なっていることによつて、単位電池素子の外縁部が負極の外縁部で構成されているので、この部分をも位置決め部として利用できるので、電池素子の位置決めがより正確に行える。

【0037】上記の単位電池素子では、その一部分において多孔質膜の外縁部が負極の外縁部と重なっているが、この負極と多孔質膜との積層体は、電極上にサイズの大きな多孔質膜フィルムを戴置し、次いでこの電極のサイズに揃えるように多孔質膜フィルムを裁断することによつて容易に製造することができる。

【0038】なお、一部分において多孔質膜の外縁部よりも負極の外縁が延出（突出）していてもよいが、電池容量の面からは、一部分において多孔質膜の外縁部が負極の外縁部と重なっているのが好ましい。一部分において多孔質膜の外縁部を負極の外縁よりも小さくする場合は、多孔質膜の厚み程度内側にすれば十分であり、且つ電池容量の面から好ましい。

【0039】上記実施の形態においては、いずれも、電極の背面全面に亘って導電性電極基材が設けられているが、特に、単位電池素子の外縁が電極にて構成されている部分において、背面に導電性電極基材が設けられると、電極がさらに補強されるので、さらに位置決めが容易になるばかりではなく、積層の際に電極の一部が脱離する危険性が小さくなるので好ましい。電池性能の面からは、正極及び負極の両方の電極のそれぞれの背面全面に亘って導電性電極基材が設けられる。なお、導電性電極基材の両面に電極が設けられていてもよい。

【0040】本発明において用いられる正極、負極と、非流動化された電解質、多孔質膜の種類、形成法についてはなんら制約はなく、通常の電池に用いられる材料、手法が利用できる。

【0041】以下に、特にリチウム電池の場合を例にと

って、好ましく使用できる材料、手法を例示するが、本発明の要旨はこれに制約されるものではない。

【0042】活物質としては、正極活物質としてFe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物、有機化合物等が使用できる。具体的には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物粉末、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、 TiS_2 、 FeS などの遷移金属硫化物粉末が挙げられる。有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。又無機化合物、有機化合物などを混合して用いても良い。これらのうちでも、マンガン、ニッケル又はコバルトとのリチウムとの複合酸化物が好ましい。活物質が粒状の場合の粒径は、それぞれ電池の他の構成要件とのかねあいで適宜選択すればよいが、通常 $1\sim 30\mu m$ 、特に $1\sim 10\mu m$ とすることで、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上する。

【0043】負極材料としては、リチウム金属や、その他のリチウム合金、グラファイトやコークス等を用いることができる。これらのうちでもグラファイトやコークス等の炭素質材料が好ましい。粒状負極の活物質の粒径は、それぞれ電池のその他の構成要件とのかねあいで適宜選択すればよいが、通常 $1\sim 50\mu m$ 、特に $15\sim 30\mu m$ とすることで、初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上する。

【0044】活物質を電極に固定するためにバインダーを用いることができる。この場合、使用するバインダーは活物質、電解質、電池反応、電極の製造工程等に対して安定であればいかなるものであっても使用できる。好ましくは高分子からなる各種の樹脂が使用できる。樹脂としては例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマー；さらにはセルロース系、アルコキシエーテル系などの高分子も使用できる。また、上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重

合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、好ましくは $10000\sim 3000000$ 、さらに好ましくは $100000\sim 1000000$ である。低すぎると電極の強度が低下し好ましくない。高すぎると塗料の粘度が高くなり電極の形成が困難になる。

【0045】電極中における活物質100部に対するバインダーの配合量としては、好ましくは0.1-30部、さらに好ましくは1-20部である。バインダーの量が少なすぎると電極の強度が低下する。バインダーの量が多すぎると電池容量が低下したり、イオン伝導度が低下したりすることがある。

【0046】電極中には必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有していても良い。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。炭素粉末導電性物質のDBP吸油量は $120cc/100g$ 以上が好ましく、特に $150cc/100g$ 以上が電解液を保持するという理由から好ましい。

【0047】本発明においては、電極は導電性電極基材（集電体）上に設けるのが好ましい。この場合に用いられる集電体としては例えばアルミニウム、鉄、銅等の金属（合金も含む）の箔が好ましく使用できる。また高分子フィルムなどの基材上に金属薄膜を形成した物であっても使用できる。しかし、電気化学的に溶出等の問題が生じない限り、特にこれらの材料に限定されることはない。また、エキスパンドメタルやバンチングメタルのような孔あきタイプの基材を使用しても構わない。これは、電池自体の重量低減化、すなわち重量エネルギー密度の向上に効果があり、その開口率を変更することで重量も自在に変更可能となる。集電体の厚みとしては、特に制限はないが、好ましくは $1\sim 50\mu m$ 、特に好ましくは $3\sim 20\mu m$ とすることができる。厚すぎると電池の容量的に不利になる。薄すぎると集電体の強度が低下する。

【0048】これら基材の表面を予め粗面化処理しておくことにより、正負極層との結着効果が向上させることもできる。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理や粗面ロールにより圧延するなどの方法、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。また集電体上にアンダーコートプライマー層を形成することができる。プライマー層の機能は、集電体基材に対する正極あるいは負極の活材塗膜層の接着性を向上させることであり、プライマー層を設けない場合に比べ、接着性向上による電池内部抵抗の低減、充放電サイクル試験過程

における基材からの塗膜脱離による急速な容量低下を防ぐものである。

【0049】アンダーコートプライマー層を用いる場合、その組成としてはカーボンブラック、グラファイト、金属粉体などの導電性粒子を添加した樹脂、あるいは導電性の有機共役系樹脂などにより構成される層であり、電池性能の発現に充分な導電性・電気化学的安定性があれば特に限定されない。好ましくは導電性粒子に、活物質としても機能しうるカーボンブラック、グラファイトを使用するとよい。また樹脂としても、活物質として機能しうるポリアニリン、ポリピロール、ポリアセ

ン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物などを用いると、容量を減少させないため好ましい。

【0050】導電性粒子を添加した樹脂を主成分とする組成の場合、導電性粒子に対する樹脂の割合は、1-300重量%とすることが好ましい。低すぎると塗膜強度が低下して、電池使用時、工程上での剥離などが生じ好ましくない。高すぎると伝導度が低下して電池特性が低下する。特に好ましくは、5-100重量%の範囲とすることが好ましい。

【0051】膜厚は、接着性および導電性が確保されれば特に限定されないが、通常0.05-10 μ m、好ましくは0.1-1 μ mがよい。薄すぎると塗布が困難になり均一性が確保できなくなる。厚すぎると電池の体積容量を損なう。

【0052】次に、電極の形成法について説明する。

【0053】本発明においては、電極は活物質とバインダーとを含有するのが好ましい。この電極の形成に好ましい手法としては、活物質とバインダーを、該バインダーを溶解しうる溶剤を用いて分散塗料化し、この塗料を

集電体上に塗布、乾燥することによって活物質をバインダーによって集電体上に結着する手法があげられる。

【0054】分散塗料化の手法を用いる場合に使用できる溶剤としては、使用されるバインダーを溶解しうるものであれば一般的に使用される無機、有機溶剤のいずれもが使用できる。分散塗料化には、通常用いられる分散機が使用でき、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などが使用できる。

【0055】分散塗料化の手法を用いる場合に、塗料を塗布する塗布装置に関しては特に限定されず、スライドコーティングやエクストルージョン型のダイコーティング、リバースロール、グラビア、ナイフコーター、キスクーター、マイクログラビア、ナイフコーター、ロッドコーター、ブレードコーターなどが挙げられるが、塗料粘度および塗布膜厚等を考慮するとエクストルージョン方式が最も好ましい。

【0056】乾燥後の塗膜にカレンダーなどによる圧密工程をかけることもでき、塗膜強度、接着性向上の点から特に好ましい。カレンダーの圧力としては、必要とされる塗膜密度、塗膜強度を得るために必要な圧力を加え

ることができる。カレンダー工程においては同時に温度を加えてもよい。

【0057】このようにして得られた電極は、通常空隙を有している。本発明においては、このような電極の空隙内に、非流動性電解質を存在させるのが好ましい。非流動性電解質を該空隙内に存在させるには、電解質塗料を供給後これを非流動化して非流動性電解質とするのが好ましい。使用できる電解質塗料や非流動性電解質については、後述する。

【0058】なお、電極の製造方法は、上記に限定されるものではなく、例えば、活物質と電解質塗料を混合分散してペーストとし、これを集電体上に塗布した後、非流動化処理することによって非流動性電解質を有する電極を得ることもできる。

【0059】以下に非流動性電解質について説明する。

【0060】非流動性電解質としては、電解液をポリマーによってマトリックス化してなるゲル状電解質や固体のみからなる完全固体型電解質等が挙げられる。

【0061】ゲル状電解質の場合、電解液としては、支持電解質を溶媒に溶解したものが用いられる。溶媒としては通常水、リチウム電池の場合は非水系有機溶媒が使用されるが、本発明の効果は、非水系有機溶媒を用いた場合に特に有効である。リチウム電池の場合は非水溶媒に支持電解質としてのリチウム塩を溶解させたものを用いるのが一般的である。

【0062】リチウム電池用の電解液に含まれる支持電解質としては、電解質として正極活物質及び負極活物質に対して安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質あるいは負極活物質と電気化学反応をするための移動をおこない得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。具体的にはLiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、LiSO₃CF₃等が挙げられる。これらのうちでは特にLiPF₆、LiClO₄が好適である。これら支持電解質の電解液における含有量は、一般的に0.5-2.5mol/Lである。

【0063】リチウム電池用の電解液にもちいられる非水系溶媒の種類は特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグリム類、 γ -ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネ

ート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた1種又は2種以上の混合溶液が好適である。

【0064】上記の電解液を非流動化する手法としては、電解液に電解液と親和性の高い部位を有する重合性のモノマーを溶解しておき、重合処理することによって高分子化して、電解液をゲル化する手法(1)が好ましく用いられる。また高分子を高温で溶解した電解液を、冷却してゲル化する手法(2)を用いることもできる。

【0065】モノマー含有電解質塗料を調整してから架橋反応させて非流動化電解質とする上記(1)の方法においては、紫外線硬化や熱硬化などの重合処理を施すことによって高分子を形成するモノマーを電解液に添加する。

【0066】重合性モノマーとしては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有するものがあげられる。例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N、Nジエチルアミノエチルアクリレート、N、Nジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコールジメタクリレートなどが使用でき、さらにトリメチロールプロパンアルコキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールアルコキシレートトリアクリレートなどの3官能モノマー、ペンタエリスリトールアルコキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンアルコキシレートテトラアクリレートなどの4官能以上のモノマーなども使用できる。これらの中から反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。

【0067】これらのモノマーを熱、紫外線、電子線などによって重合させ、電解質を非流動性化させることができる。この場合反応を効果的に進行させるため、電解液に重合開始剤をいれておくこともできる。重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ピアセチル、ベンゾイルパーオキシザイドなどが使用でき、さらに、 α -ブチル

パーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 α -アミルパーオキシネオデカノエートなどのパーオキシネオデカノエート類、 α -ブチルパーオキシネオヘプタノエート、 α -ヘキシルパーオキシネオヘプタノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオヘプタノエート、 α -アミルパーオキシネオヘプタノエートなどのパーオキシネオヘプタノエート類なども使用できる。

【0068】また、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド等の重縮合によって生成される高分子、ポリウレタン、ポリウレア等の重付加によって生成される高分子を生成するモノマーを、重合性モノマーとして使用することもできる。

【0069】最初からポリマーを含有した電解質塗料を用いる上記(2)の方法においては、高温で電解液に溶解し、常温でゲル状電解質を形成する高分子が好ましく使用できる。かかる特性を持つ高分子であり、電池材料として安定なものであればどのようなものであっても使用できるが、例えばポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ポリメタクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマーなどがあげられる。また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。後述するようにリチウム電池に使用される電解液、電解質が極性を有するものであるから、高分子も有る程度の極性を有する方が好ましい。これらの高分子の重量平均分子量は好ましくは10000-500000の範囲である。分子量が低いとゲルを形成しにくくなる。分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。高分子の電解液に対する濃度は、分子量に応じて変えることが望ましく、好ましくは0.1%から30%である。濃度が0.1%以下ではゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流動、液漏れの問題が生じる。濃度が30%以上になると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じるとともに、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレート特性などの電池特性が低下する。

【0070】非流動性電解質として、完全固体型の電解

質を使用することもできる。この場合、ポリエチレンオキサイド系ポリマー等のポリマーに支持電解質を含有させたものが使用できる。この場合の電解質電解質塗料として、溶媒を除いた上記組成の塗料をもちいれば、電解質を完全固体化することができる。この場合は、非流動化の手法として、モノマーを用いる上記(1)の方が粘度が低い点から好ましい。

【0071】本発明において用いられる多孔質膜は特に制約はないが、例えば各種天然繊維、合成繊維からなる織布、不織布、ポリオレフィン等の高分子からなる多孔性フィルム、粉体と高分子からなる多孔質膜などが好ましく使用できる。

【0072】本発明における単位電池素子の製造方法としては、多孔質膜の空隙内に電解質塗料を充填し、また電極内にも電解質塗料が存在する状態で、正極と負極とを多孔質膜を介して積層し、次いで、電解質塗料の非流動化処理を行う方法が好ましい。その結果、電極内の非流動性電解質と多孔質膜内の非流動性電解質とが一体化して、レート特性やサイクル特性等の電池特性に優れた電池とすることができる。無論、電極や多孔質膜の電解質塗料を非流動化してからそれらを積層することも可能である。

【0073】本発明においては、得られた単位電池素子は平板状であるが、単位電池素子は集電体の片面に活物質が結着された正極、負極からなるモノセルであっても、両面に活物質を結着した電極を片面に活物質が結着された二枚の対極で挟むバイセルであっても、さらに多数が積層された構造であってもよい。このましくはモノセルもしくはバイセルとすることが、単位電池素子の形成の容易さの点から好ましい。

【0074】単位電池素子は、ガイド枠を用いたり、箱形の収納容器を用いたりして複数積層される。

【0075】積層された複数の単位電池素子は、例えば形状可変性を有するフィルムからなるケースに密着収納することによって薄型電池が実現できる。形状可変性を有するフィルムからなるケースとしては、例えば高分子フィルムからなる、軽量で薄いラミネートフィルムがあげられる。ラミネートフィルムとしては金属箔と高分子フィルムのラミネート素材からなるフィルムが好適に使用できる。収納に際しては真空封入をすることが好ましい。また箱形構造を持つケースに単位電池素子は投入して積層する事もできる。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更し実施することができる。なお組成中の部は、重量部を示す。

【0077】最初に以下の塗料を調整した。

【0078】〔正極塗料〕

組成

コバルト酸リチウム 90部

アセチレンブラック 5部

ポリフッ化ビニリデン 5部

N-メチル-2-ピロリドン 80部

上記の全ての原料について、混練機により2時間混練し正極用ペーストとした。なおポリフッ化ビニリデンはガラス転移温度が -40°C 、融点が $160-170^{\circ}\text{C}$ 、分解温度は 350°C である。

10 【0079】〔負極塗料〕

組成

グラファイト(粒径 $15\mu\text{m}$) 90部

ポリフッ化ビニリデン 10部

N-メチル-2-ピロリドン 100部

上記の全ての原料について、混練機により2時間混練し負極用ペーストとした。

【0080】〔電解質塗料〕

組成

テトラエチレングルコールジアクリレート 14部

20 ポリエチレンオキシドトリアクリレート 7部

過塩素酸リチウム 21部

重合開始剤 1部

添加剤(スピロジラクトン) 14部

電解液(プロピレンカーボネート) 120部

電解液(エチレンカーボネート) 120部

上記組成全部を混合攪拌溶解し、電解質塗料とした。

【0081】次に、正極塗料を $20\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム集電体基材上に、負極塗料を $20\mu\text{m}$ 厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質性の電極部材を作成した。ついでタブを除いた部分のサイズが、正極では $30\text{mm}\times 40\text{mm}$ 、負極では $32\text{mm}\times 42\text{mm}$ の大きさとなるように切り出した。

【0082】実施例1

正極、負極に電解質塗料を塗布し、別に電解質塗料を浸した $35\text{mm}\times 50\text{mm}$ の高分子多孔質フィルムを間に挟んで積層し、 90°C で30分加熱することにより電解質を非流動化して平板状の単位電池素子を形成した。ついで負極の 42mm の辺と 32mm の辺の一方からはみ出している多孔質膜を負極と同じ大きさになるように裁断した。この単位電池素子をガイド枠を有するジグを用いて10個積層し、テープで固定することによって積層電池を形成した。ついでに電流を取り出すタブを接続し、アルミニウム膜と高分子フィルムからなるラミネートフィルムを対向成形した袋状ケースに真空シールして収納することによって平板状電池とした。

【0083】比較例1

実施例1において、はみ出している多孔質膜を裁断した

50 辺について、裁断の巾をはみ出している多孔質膜を負極

より0.5mm大きくなるように裁断した。

【0084】比較例2

実施例1において、はみ出している多孔質膜の裁断を省略した。

【0085】〔特性評価〕 積層の工程における容易さを、単位電池素子の積層時における引掛り具合、ジグに対する非流動化電解質の付着度で評価した。

【0086】実施例1においては、単位電池素子の引掛りはほとんどなく、スムーズにジグ内で積層された。また非流動化電解質の付着も極めて少なかった。比較例1においては、単位電池素子がジグに引掛り斜めになる現象が見られた。また非流動化電解質の付着がすすみ、引掛る現象は時間がたつに連れて多くなった。比較例2においては、ほとんどの場合において単位電池素子がジグに引掛り、その都度押さえ工程を入れないと積層できなかった。またいくつかの電池においては押さえたとこ

【0087】

【発明の効果】以上の通り、本発明によると、非流動化電解質を用いた平板状の積層電池を高生産性で得ることが可能となる。本発明の積層電池は、高容量で、レート特性やサイクル特性等の電池性能に優れ、安全性、生産*

*性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る単位電池素子の一例を示す斜視図である。

【図2】図1の単位電池素子の正面図である。

【図3】図1の単位電池素子の上面図である。

【図4】従来の単位電池素子の斜視図である。

【図5】図4の単位電池素子の正面図である。

【図6】図4の単位電池素子の上面図である。

【図7】本発明に係る単位電池素子の他の一例を示す斜視図である。

【図8】図7の単位電池素子の正面図である。

【図9】図7の単位電池素子の右側面図である。

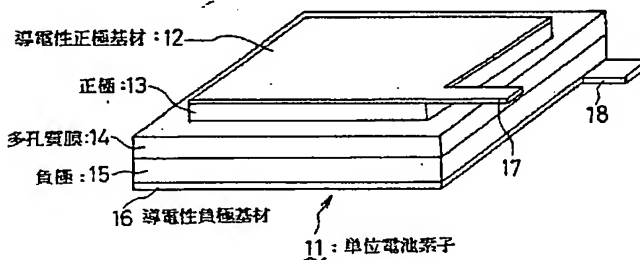
【図10】図7の単位電池素子の左側面図である。

【図11】図7の単位電池素子の上面図である。

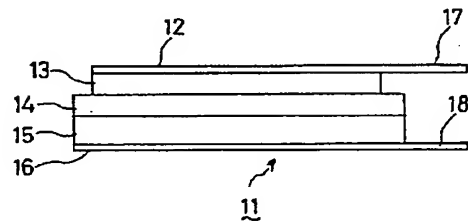
【符号の説明】

- 11, 21, 71 単位電池素子
- 12, 22, 72 導電性正極基材
- 13, 23, 73 正極(第1の電極)
- 14, 24, 74 多孔質膜
- 15, 25, 75 負極(第2の電極)
- 16, 26, 76 導電性負極基材

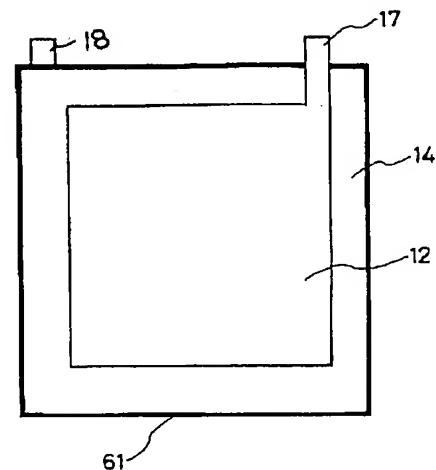
【図1】



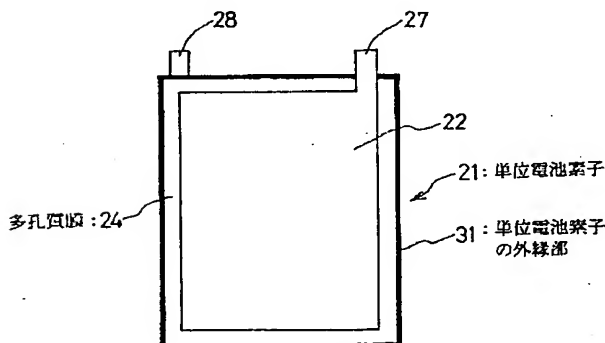
【図2】



【図3】



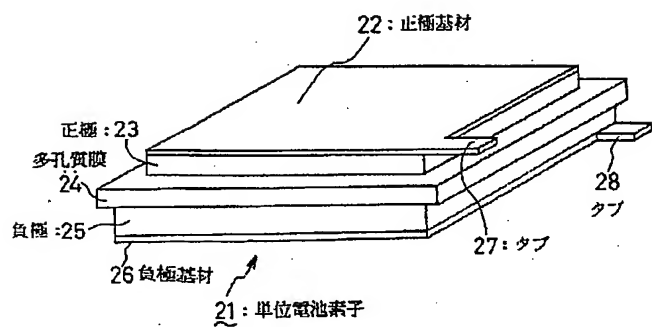
【図5】



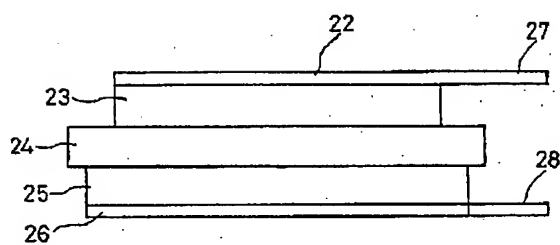
(10)

特開2001-6741

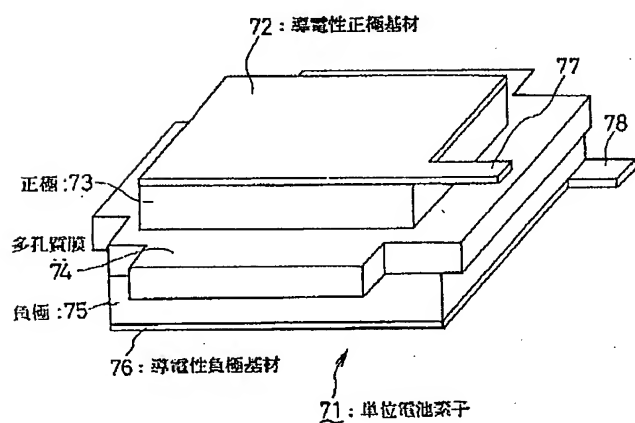
【図4】



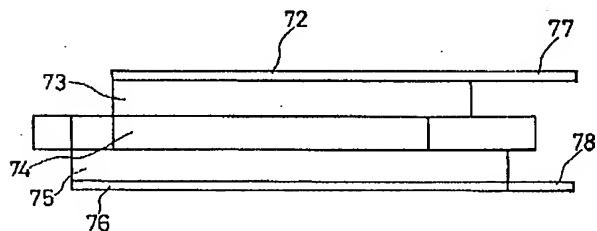
【図6】



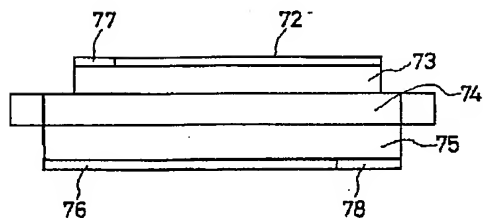
【図7】



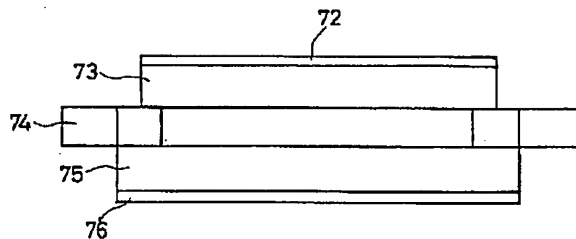
【図8】



【図9】



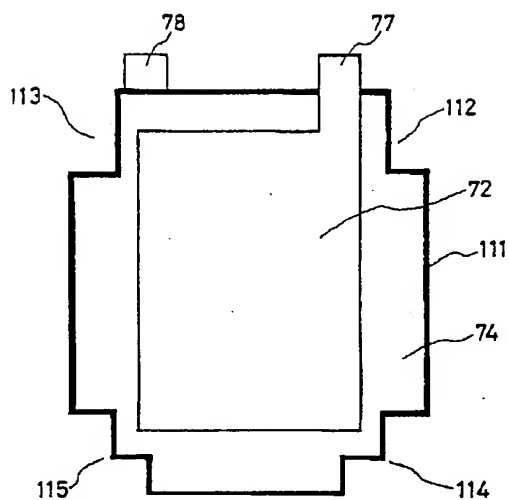
【図10】



(11)

特開2001-6741

【図11】



フロントページの続き

F ターム(参考) SH029 AJ03 AJ05 AJ12 AJ14 AJ15
AK01 AK03 AK05 AK16 AK18
AL06 AL07 AL12 AM00 AM01
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ04 BJ12 DJ02 DJ04
DJ05 DJ07 DJ13 DJ16 HJ04
HJ12